

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

C07C 211/11, 69/00, 205/42, C07J 41/00,
C07H 15/04, 15/18

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/09275

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

28. März 1996 (28.03.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/03498

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. September 1995 (06.09.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 33 245.9

19. September 1994 (19.09.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BINGEL, Carsten [DE/DE];
Elsa-Brandström-Strasse 13, D-65830 Kriftel (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht

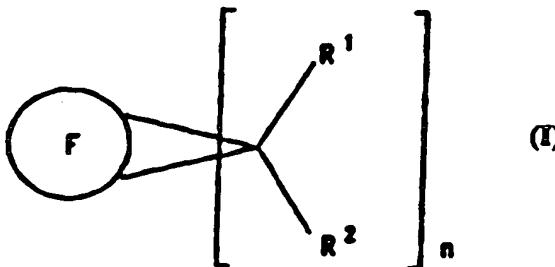
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FULLERENE DERIVATIVES AS SYNTHETIC COMPONENTS, PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: FULLERENDERIVATE ALS SYNTHESBAUSTEINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE
DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract

The present invention concerns novel fullerene derivatives of the formula (I) in which the symbols and indices mean: F - a fullerene radical of the formula C_{20+2m} , where $m = 2$ to 100; R^1 - an aryl radical which may be substituted by 1 to 5 substituents; R^2 - a COX radical in which X = H, OH, Cl, Br, OR, NH_2 , NHR or NRR' ; and n - a natural number from 1 to $10+m$, with $m = 2$ to 100; a process for their production and their use.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Fullenderivate der Formel (I), in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben: F ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 2$ bis 100; R^1 ist ein Arylrest, der gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten substituiert sein kann; R^2 ist ein COX-Rest, wobei X = H, OH, Cl, Br, OR, NH_2 , NHR oder NRR' ist; und n ist eine natürliche Zahl von 1 bis $10+m$, mit $m = 2$ bis 100, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Fullerenderivate als Synthesebausteine, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Fullerene sind käfigförmige Kohlenstoffallotrope der allgemeinen Formel (C_{20+2m}), wobei m eine natürliche Zahl ist. Sie enthalten zwölf Fünf- sowie beliebig viele, mindestens aber zwei Sechsringe aus Kohlenstoffatomen. Obwohl diese Verbindungsklasse erst 1985 von Kroto und Smalley nachgewiesen wurde (Nature 318 (1985) 162) und Krätschmer und Huffman erstmals 1990 über die Darstellung makroskopischer Mengen an C_{60} berichteten (Nature 347 (1990) 354), sind solche Verbindungen sehr schnell auf ein breites Interesse gestoßen und wurden innerhalb kürzester Zeit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten (siehe z.B. G.S. Hammond, V.J. Kuck (Editors); Fullerenes, American Chemical Society, Washington DC 1992 und Accounts of Chemical Research, Märzausgabe 1992).

Zur gezielten Derivatisierung, insbesondere von C_{60} und C_{70} , wurden bereits umfangreiche Untersuchungen unternommen (siehe z.B. R. Taylor, D.R.M. Walton, Nature 363 (1993) 685 und A. Hirsch, Angew. Chem. 105 (1993) 11). In verschiedenen Derivatisierungsversuchen gelang es, definierte C_{60} -Monoaddukte zu isolieren.

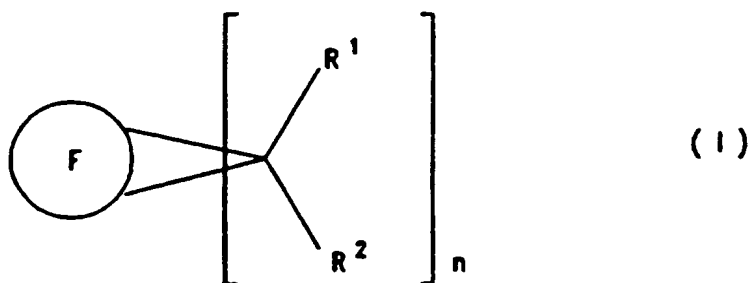
Cyclopropanderivate wurden beispielsweise durch die Umsetzung von Fullerenen in 1.3 dipolaren Cycloadditionen mit Diazomethanderivaten (siehe z.B. F. Wudl et al., Acc. Chem. Res. 25 (1992) 157 und F. Diederich et al., Helv. Chem. Acta 76 (1993) 1231), in [2 + 1] Carbenadditionen mit nucleophilen Glycosylidencarbenen (siehe z.B. A. Vasella et al., Angew. Chem. 104 (1992) 1383) und durch Umsetzung mit stabilisierten α -Halocarbanionen (siehe z.B.

C. Bingel, Chem. Ber. 126 (1993) 1957) erhalten. Im Gegensatz zur Umsetzung von Diazomethanderivaten mit C_{60} (siehe z.B. F. Diederich et al., Helv. Chem. Acta 76 (1993) 1231) führt die Umsetzung von α -Halocarbanionen mit Fullerenen (siehe z.B. C. Bingel, Chem. Ber. 126 (1993) 1957) einheitlich zu 6-6 Ring Methano-Fullerenderivaten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Synthese von definierten Fullerenderivaten, die ein breites Spektrum von Struktureinheiten mit solchen funktionellen Gruppen aufweisen, die als vielseitige, einfach zugängliche Bausteine mit einer Vielzahl von Verbindungen zu neuen fullerenhaltigen Stoffen umgesetzt werden können und die die physikalischen Eigenschaften der Fullerenderivate, wie zum Beispiel Löslichkeit und Polarität, verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich beispielsweise α -Halocarbanionen von substituierten α -Haloessigsäurederivaten mit Fullerenen zu neuen Fulleren-Derivaten umsetzen lassen.

Gegenstand der Erfindung sind deshalb Fullerenderivate der Formel I,



in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

- F** ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 2$ bis 100;
- R¹** ist ein Arylrest, der gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH₂, CONHR, CONRR³, O(C=O)R, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und/oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀ Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -S-, -COO-,

-O(C=O)-, -SiR⁵₂-, -CO- und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder C₁ bis C₁₂ Alkyl ist, und R³ gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist, oder -C≡C-R bzw. -CH=CHR ist, wobei R die obige Bedeutung hat;

R² ist ein COX-Rest, wobei X = H, OH, Cl, Br, OR⁴, NH₂, NHR oder NRR³ ist, wobei R⁴ entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:

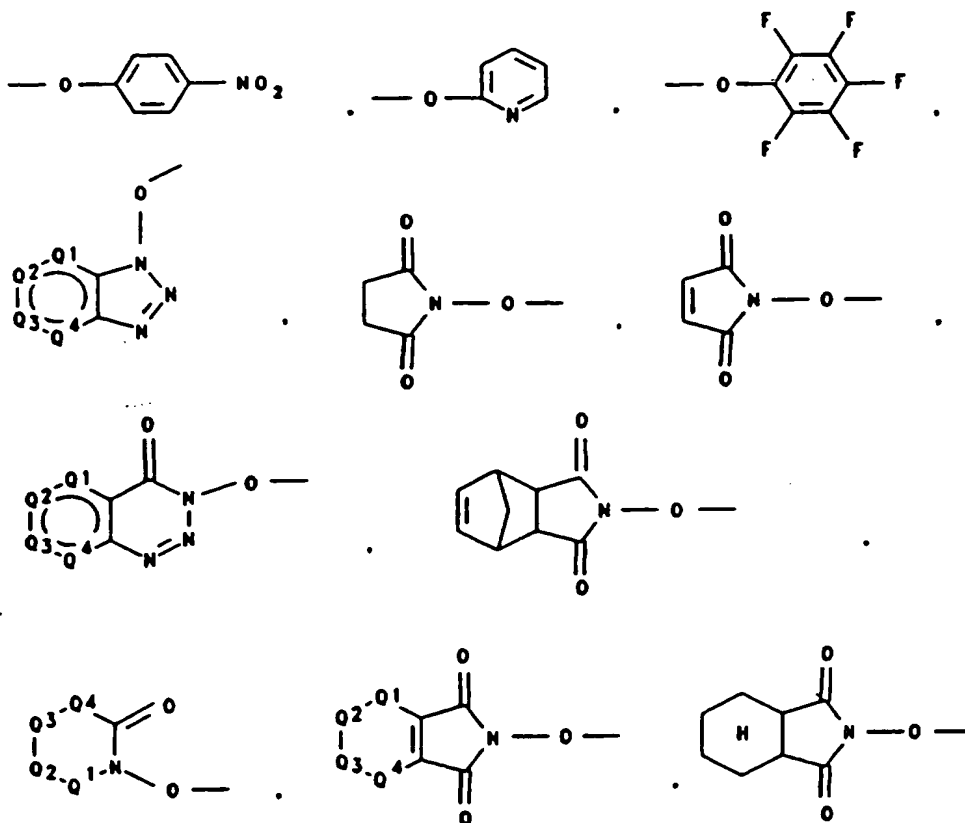


Tabelle 1

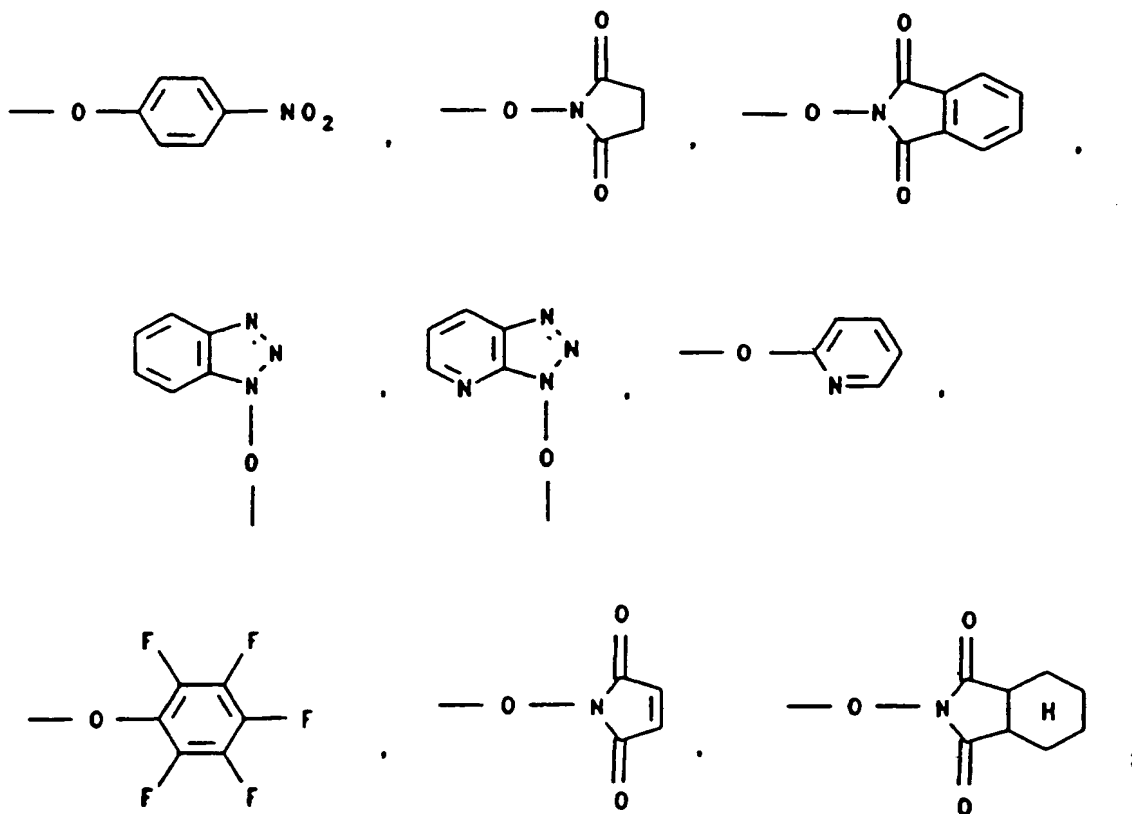
wobei Q¹, Q², Q³ und Q⁴ unabhängig voneinander CH, N oder CF sind; bevorzugt ist Q¹ = CH oder N; und Q², Q³ und Q⁴ = CH;

und

n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 10+m, mit m = 2 bis 100.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

- F** ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 20, 25, 28, 29$;
- R¹** ist ein Arylrest, vorzugsweise ein C_6 - C_{14} -Arylrest, der gegebenenfalls durch 1 bis 3 Substituenten R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH₂, CONHR, CONRR³, O(C=O)R, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und/oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀ Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -S-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR⁵₂-, -CO- und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder C₁ bis C₆ Alkyl ist, und R³ gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist;
- R²** ist ein COX-Rest, wobei X = OH, Cl, OR⁴, NH₂, NHR oder NRR³ ist, wobei R⁴ entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:

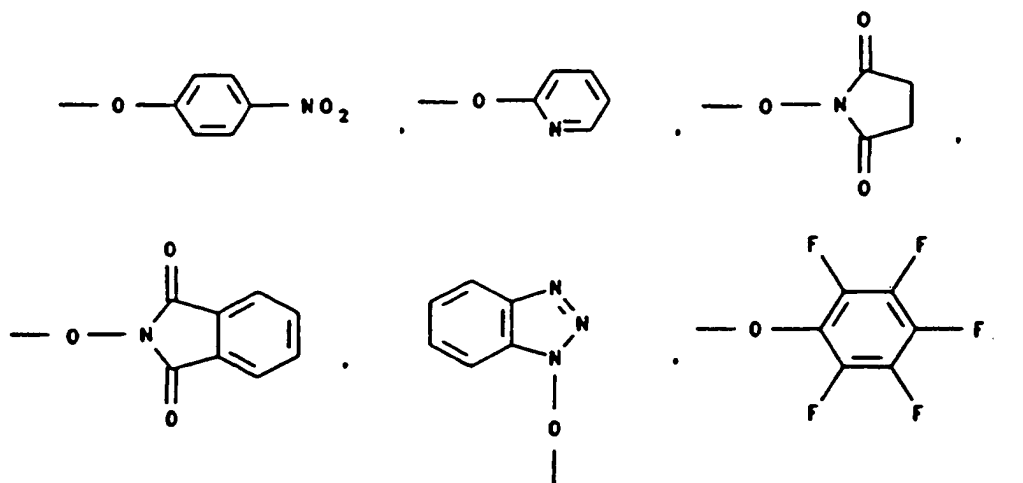


und

n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 18.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

- F ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 20$ oder 25 ;
- R¹ ist ein C₆-C₁₄-Arylrest, vorzugsweise ein Phenyl- oder Benzylrest, der gegebenenfalls durch 1 Substituenten R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH₂, CONHR, CONRR³, O(C=O)R, F, Cl, Br, NO₂ oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀ Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -S-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR⁵₂, -CO- und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder C₁ bis C₄ Alkyl ist, und R³ gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist;
- R² ist ein COX Rest, wobei X = OH, OR⁴, NHR oder NRR³ ist, wobei R⁴ entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:

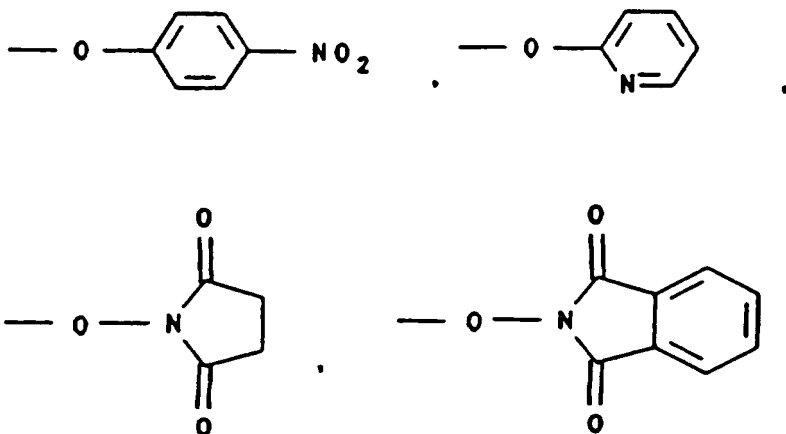


und

n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 6.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

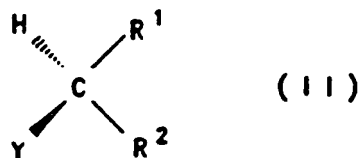
- F ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 20$ oder 25 ;
 R^1 ist Phenyl;
 R^2 ist ein COX Rest, wobei $X = OH, OR^4, NH_2, NHR$ oder NRR^3 ist, wobei R eine geradkettige und/oder verzweigte C_2 bis C_{20} Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C \equiv C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-S-$, $-COO-$, $-O(C=O)-$, $-SiR^5_2-$ und/oder $-CO-$ ersetzt sein können, wobei R^5 Phenyl oder C_1 bis C_4 Alkyl ist, und R^3 gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist und R^4 entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:



und

n ist 1 oder 2.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung von Fullerenderivaten der Formel I, bei dem man ein Fulleren der allgemeinen Formel C_{20+2m} , wobei m die oben genannten Werte annehmen kann, in einem inerten, aprotischen, organischen Lösungsmittel mit einer Verbindung der allgemeinen Formel II



wobei R^1 , R^2 und n wie oben definiert sind, und

Y -Cl, -Br, I, -OSO₂Ar, OSO₂ Alkyl, OSO₂CF₃ oder OSO₂C₄F₉ ist,

in Gegenwart einer Base im Temperaturbereich von -78°C bis 180°C umgesetzt.



II

I

Als inertes, aprotisches, organisches Reaktionsmedium können eine Vielzahl von Lösungsmitteln eingesetzt werden (s. R.S. Ruoff et al. J. Phys. Chem. 97, 3379 (1993)), bevorzugt werden jedoch aromatische Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, Benzol und/oder Chlorbenzol, verwendet.

Die Wahl der Base richtet sich nach dem pKa-Wert und der Empfindlichkeit der C-H-aciden Verbindung gegenüber der eingesetzten Base.

Bevorzugte Basen sind Alkalimetallhydride, Alkoholate, Amide, Amine, Amidine, Guanidine und/oder Phosphazen-Basen.

Die oben genannte Umsetzung findet vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 0 bis 110°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur (15 - 30°C), statt.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I mit $n = 1$ wird bei annähernder Stöchiometrie der Ausgangsverbindungen vorzugsweise in einem Temperaturbereich von -78°C bis +50°C, besonders bevorzugt bei 0°C bis 50°C gearbeitet. Ein hoher Substitutionsgrad und damit ein großer Wert für n wird erreicht, indem überschüssige CH-acide Verbindung der Formel II und eine hinreichende Menge an Base eingesetzt wird und zur Reaktionsbeschleunigung gegebenenfalls auf über 100°C erhitzt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Verbindungen der Formel I lassen sich aber auch durch Folgereaktionen wohldefiniert herstellen indem zum Beispiel ein Ester der Formel I zur entsprechenden Säure der Form I I verseift wird oder ein Alkohol der Formel I mit einer Säure zu einem Ester der Formel I umgesetzt wird oder ein Ester der Formel I mit einem Amin zu dem entsprechenden Amid der Formel I umgesetzt wird.

Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, in dem eine Verbindung der Formel I, die einen Reaktivester vom Typ COR^4 enthält, wobei R^4 die Bedeutung der in Tabelle 1 aufgezeigten Strukturen annehmen kann, mit einem Alkohol oder Amin, bevorzugt einem primären oder sekundären Amin, zu einem neuen Fullerenderivat umgesetzt wird.

Als Fullerene werden bevorzugt reines C_{60} und/oder C_{70} eingesetzt aber auch Rohfullerene, die als Hauptkomponenten ein Gemisch aus C_{60} und C_{70} enthalten. Es können aber auch alle anderen bekannten Fullerene bzw. Fullerenderivate eingesetzt werden.

Die Fullerene können durch Herstellung von Fullerenruß im Lichtbogenverfahren mit anschließender Extraktion mit einem unpolaren, organischen Lösungsmittel, wie z.B. in WO 92/04279 beschrieben, als Rohfulleren gewonnen werden. Die weitere Feinauftrennung kann säulenchromatographisch erfolgen.

Die eingesetzten Fullerene sind zum Teil auch Handelsprodukte.

Als Cyclopropanierungsreagenzien können einerseits käufliche, substituierte α -Haloessigsäurederivate eingesetzt werden, oder man erhält die verwendeten Verbindungen der Formel II nach bekannten chemischen Verfahren, wie beispielsweise der Umsetzung eines Säurehalogenids mit einem Hydroxylamid oder einem Hydroxyaromaten bzw. -heteroaromaten zu einem Reaktivester.

Die erfindungsgemäß en Fullenderivate der Formel I dienen u.a. als Ausgangsprodukte für die Herstellung n uer, full renhaltiger Derivate und können zur Herstellung von optoelektronischen Bauteilen verwendet werden.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

Abkürzungsverzeichnis

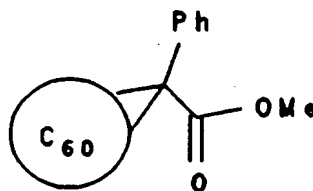
CDCl_3	Deuterotrichlormethan
CS_2	Schwefelkohlenstoff
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
h	Stunden
MS (FAB)	Massenspektroskopie (Fast-Atom-Bombardment)
m	medium (IR) oder Multiplett (NMR)
R_f	Ratio of Fronts in der Dünnschichtchromatographie
s	Singulett (NMR) oder strong (IR)
SiO_2	Kieselgel für chromatographische Zwecke

Alle Reaktionen wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt; die weitere Aufarbeitung erfolgte nicht unter Schutzgas.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 200 mg (0.27 mmol) C_{60} in 100 ml Toluol wurden 61.8 mg (0.27 mmol) α -Bromphenylelessigsäuremethylester und 60 mg (0.54 mmol) Kalium-tert.-butylat gegeben. Nach 6 h Rühren bei 22°C wurden 5 Tropfen 1 molare Natriumhydrogensulfatlösung zugegeben, das Reaktionsgemisch mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und auf die Hälfte eingeeengt.

Nach Chromatographie an Kieselgel (0.062 - 0.2 mm) mit Toluol/Hexan 1:3 bis 4:1 wurden 80 mg (34 %)



als mikrokristalliner Feststoff gewonnen.

R_f (SiO₂; Toluol) = 0.43

MS (FAB): 868 (M⁺, 90 %), 720 (100 %)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃):

δ = 8.10 (m, 2H), 7.54 (m, 3H), 3.96 (s, 3H)

¹³C-NMR (90.5 MHz, CDCl₃):

δ = 167.20; 147.48, 146.34, 145.54, 145.26, 145.21, 145.21, 145.18, 144.77, 144.77, 144.74, 144.56 (1C), 144.51, 144.41, 143.95, 143.76, 143.16 (1C), 143.08, 143.03, 143.03, 142.98, 142.96 (1C), 142.44, 142.23, 142.18, 142.11, 141.01, 141.01, 138.33, 137.89, 137.87, 132.50, 132.36, 129.38, 128.73, 75.65, 55.91, 53.77. (1 Signal des Fullerenrestes wurde nicht gefunden.)

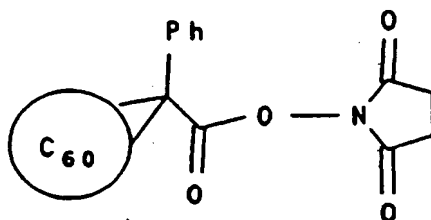
Beispiel 2

Zu einer Lösung von 1.1 g (1.5 mmol) C₆₀ in 500 ml Toluol wurden 321 mg (1.2 mmol) (1-Chlor-1-phenylacetoxy-)succinimid und 183 mg (1.2 mmol)

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) gegeben. Nach 72 h bei 30°C wurde der Reaktionsansatz filtriert und die Lösung auf die Hälfte eingeeengt.

Nach Chromatographie an Kieselgel (120 g; 0.063 - 0.2 mm) mit Toluol wurden 360 mg (31 %, bezogen auf die C-H acide Verbindung)

11



als mikrokristalliner Feststoff gewonnen.

R_f (SiO₂; Toluol) = 0.15

MS (FAB): 951 (M⁺, 30 %), 918 (30 %), 809 (70 %), 765 (100 %),
720 (70 %)

¹H-NMR (360 MHz, CS₂/CDCl₃):

δ = 8.13 (m, 2H), 7.57 (m, 3H), 2.39 (s, 4H)

¹³C-NMR (100 MHz, CS₂/CDCl₃):

δ = 166.34 (2C=O), 161.75 (1C=O), 145.28 (1C), 145.25, 144.96,
144.91, 144.91, 144.9, 144.82, 144.58, 144.51, 144.5 (1C), 144.41,
144.32 (2 Sig.), 144.32 (2 Sig.), 144.1 (1C), 143.65, 143.40, 142.86,
142.64 (3 Sig.), 142.58, 142.51, 141.93, 141.82, 141.82, 141.46,
140.66 (2 Sig.), 139.06, 138.34, 132.37, 130.20, 129.5, 128.55,
73.37, 51.0, 25.51

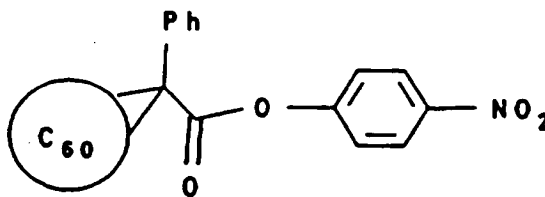
C₇₂H₉NO₄ (951.87): ber.: C 90.9, H 1.0, N 1.5;
gef.: C 92.0, H 1.0, N 1.6.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 200 mg (0.27 mmol) C₆₀ in 100 ml Toluol wurden 78.7 mg (0.27 mmol) α -Chlorphenylessigsäure-(4-nitrophenylester) und 41 mg (0.27 mmol) DBU gegeben. Nach 6 h Rühren bei 21°C wurde die Lösung filtriert und auf die Hälfte eingengt.

12

Nach Chromatographie an Kies Igel (0.063 - 0.2 mm) mit Toluol/Hexan 1:2 bis 1:0 wurden 108 mg (41 %)



als mikrokristalliner Feststoff gewonnen.

R_f (SiO₂; Toluol/i-Hexan 1:1) = 0.3

MS (FAB): 975 (M⁺, 50 %), 720 (100 %)

¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃):

δ = 8.30 (m, 2H), 8.22 (m, 2H), 7.61 (m, 3H), 7.36 (m, 2H).

¹³C-NMR (90.5, MHz, CDCl₃):

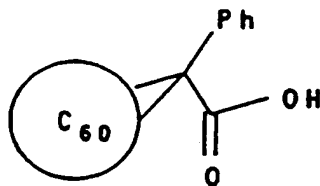
δ = 164.41, 155.17, 146.69, 145.95 (1C), 145.71, 145.39, 145.36, 145.33, 145.29, 145.27, 145.04, 144.86, 144.80, 144.80, 144.68, 144.65 (1C), 144.55, 144.51 (1C), 143.93, 143.79, 143.21, 143.11, 143.09, 143.06, 143.06, 143.04, 142.36, 142.24, 142.18, 142.09, 141.19, 141.13, 138.52, 137.77, 132.44, 131.50, 129.94, 129.09, 125.40, 122.36, 75.08, 54.93.

Beispiel 4

75 mg (0.079 mmol) des aktivierten Esters aus Beispiel 2 wurde in 75 ml Toluol mit 16 mg (0.079 mmol) 11-Aminoundecansäure und 12 mg (0.079 mmol) DBU umgesetzt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde der Reaktionsansatz mit 0.01 ml Eisessig angesäuert und filtriert.

13

Nach Chromatographie an Kieselgel (50 g, 0.063 - 0.2 mm) mit Toluol und Toluol/Essigsäure 20:1 wurden statt des erwarteten Amides 39 mg (57 %) als Feststoff gewonnen.



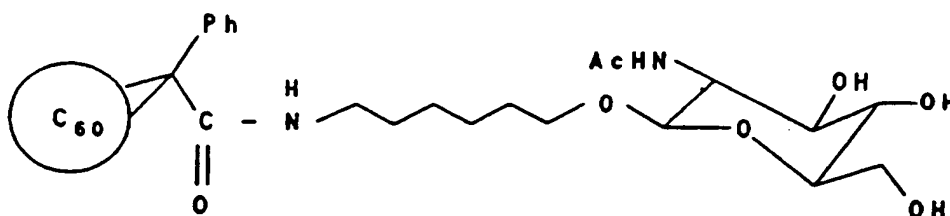
als Feststoff gewonnen.

R_f (SiO₂; Toluol/Essigsäure 20:1) = 0.28.

MS (FAB): 854 (M⁺, 50 %), 810 (M⁺-CO₂, 100 %), 710 (70 %).

Beispiel 5

48 mg (0.05 mmol) des aktivierten Esters aus Beispiel 2 wurden in 25 ml Toluol für 5 Stunden bei 100°C mit einem Aminozucker umgesetzt. Der dunkle Niederschlag wurde abfiltriert, mit Toluol und anschließend mit Methanol gewaschen und getrocknet. Es wurden 28 mg (48 %) gewonnen.

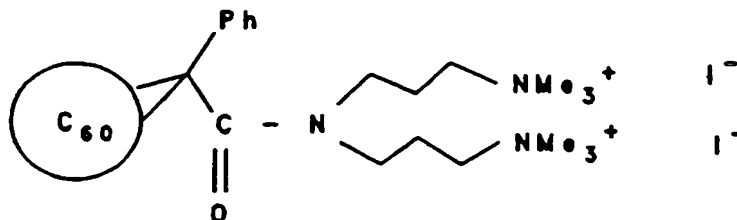


gewonnen.

MS (FAB): 1156 (M⁺, 30 %), 810 (50 %), 729 (100 %).

Beispiel 6

48 mg (0.05 mmol) des aktivierten Esters aus Beispiel 2 wurden in 25 ml Toluol für 2 Tage bei 20°C mit 9 mg (0.05 mmol) Bis[3-(dimethylamino)-propyl]-amin umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert (10 g, 0.063 - 0.1 mm; 52.5 ml Methylenchlorid/Methanol 20:1, 53.75 ml Methylenchlorid/Methanol/Triethylamin 40:2:1 und 55 ml Methylenchlorid/Methanol/Triethylamin 20:1:1). Die Fraktionen mit dem sauberen Produkt [R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH/NEt₃ 20:1:1) = 0.20] wurden mit dem gleichen Volumen Toluol aufgestockt, und Methylenchlorid, Methanol und Triethylamin wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Das zum Teil ausgefallene Produkt wurde durch Zugabe von Methylenchlorid gelöst, und durch Zugabe von 1 ml Methyljodid wurde es quarternisiert. Der braune Niederschlag des Bisammoniumsalzes wurde vom Lösungsmittel abgetrennt, mit Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 39 mg (59 %)



erhalten.

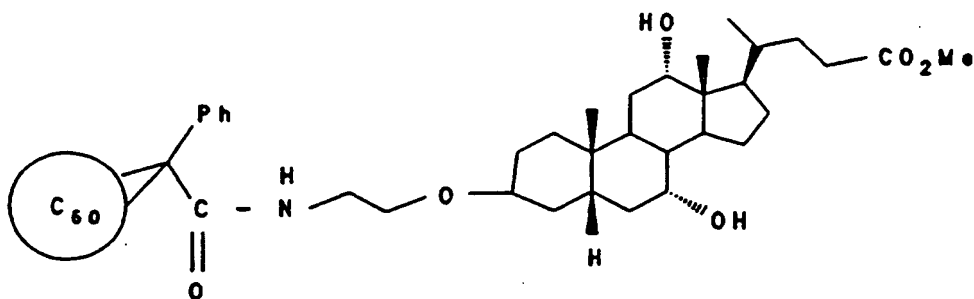
MS (FAB): 1039 (M^{\oplus} -CH₃, 10 %), 720 (100 %), 526.6 ($M^{\oplus\oplus}$, 25 %)

Beispiel 7

Analog zu Beispiel 6 wurden 19 mg (0.02 mmol) des aktivierten Esters aus Beispiel 2 in 10 ml Toluol mit 9.3 mg (0.02 mmol) eines Gallensäuremethylesterderivates umgesetzt. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 g, 0.063 - 0.2 mm, 100 ml Methylenchlorid, 50 ml CH₂Cl₂/MeOH 50:0.3,

15

50 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 50:0.6, 51.5 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 50:1.5) wurden
6 mg (23 %)



erhalten.

R_f (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1) = 0.45

MS (FAB): 1301 (M^\ominus , 100 %), 720 (60 %).

Beispiel 8

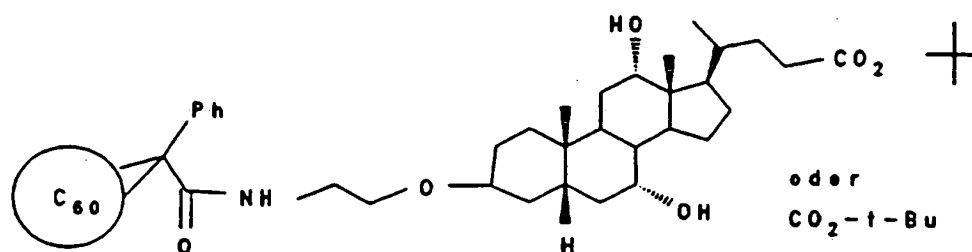
200 mg (0.21 mmol) des aktivierten Esters aus Beispiel 2 wurden in 150 ml Toluol für 5 Stunden bei 50°C mit 106 mg (0.21 mmol) eines Gallensäure-t-butylesterderivats umgesetzt.

Nach Chromatographie an Kieselgel (1) 100 g, 0.063-0.2 mm, 800 ml Toluol, 300 ml Methylenchlorid, 400 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:0.4, 300 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:0.6 und 100 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1;

(2) 40 g, 0.063-0.1 mm, 800 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:0.2, 200 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 20:1;

wurden 173 mg (61 %)

16



gewonnen.

R_f (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 20:1) = 0.36

MS (FAB): 1343 (M⁺, 40 %), 810 (30 %), 720 (100 %)

¹H-NMR (360) MHz, CDCl₃):

δ = 8.08 (m, 2H), 7.54 (m, 3H), 6.77 (1NH), 3.96 (br.s, 1H), 3.83 (br. d, J = 2.5 Hz, 1H), 3.59 (m, 2H), 3.48-3.43 (m, 3H), 2.30-1.10 (m, 24H + 2 OH), 1.42 (s, 9H), 0.95 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.66 (s, 3H).

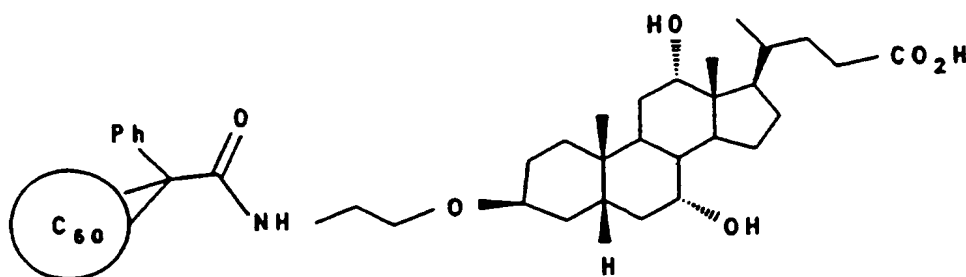
¹³C-NMR (90 MHz, CDCl₃):

δ = 173.54 (C=O), 166.02 (C=O), 147.20, 147.16, 146.87, 146.86, 145.56 (2C), 145.26 (4C), 145.15 (2C), 145.14 (2C), 145.09 (2C), 144.85, 144.75 (2C), 144.71 (4C), 144.56, 144.45 (2C), 144.33 (2C), 143.97, 143.96, 143.73 (2C), 143.17, 143.10, 143.09, 142.99 (5C), 142.85, 142.84, 142.28, 142.26, 142.23 (2C), 142.14 (2C), 142.06 (2C), 140.92 (4C), 138.96, 138.94, 138.08 (2C), 133.83, 131.94, 129.30, 128.97, 79.92, 76.36, 76.35, 74.96, 73.00, 68.51, 66.15, 57.85, 47.42, 46.66, 42.13, 40.70, 39.65, 36.62, 35.12, 35.05, 34.38, 33.79, 32.60, 31.00, 30.46, 28.69, 28.15 (3C), 27.44, 26.26, 24.65, 23.23, 23.19, 17.41, 12.57.

ERSATZBLATT (REGEL 25)

Beispiel 9

Zu einer Lösung von 50 mg (0.037 mmol) des Fullerenderivats aus Beispiel 8 in 20 ml Methylenchlorid wurden bei 20°C 10 ml Trifluoressigsäure zugegeben. Nach 35 min. wurden Methylenchlorid und Trifluoressigsäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 54 mg Rohprodukt erhalten. Nach Chromatographie an Kieselgel (10 g, 0.063-0.1 mm, mit Methylenchlorid/Methanol/Essigsäure 20:0.4:0.05 bis 20:0.8:0.05) wurden 14 mg (30 %) gewonnen.



gewonnen.

R_f (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{AcOH}$ 20:0.4:0.05) = 0.13

MS (FAB): 1287 (M^\ominus , 90 %), 720 (100 %).

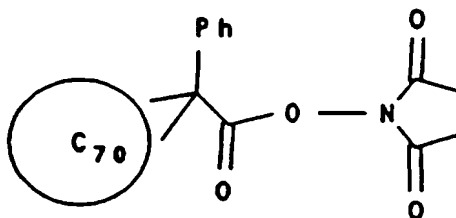
$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3):

δ = 8.06 (m, 2H), 7.53-7.42 (m, 3H), 7.30 (t, J = 5.2 Hz, 1NH), 3.90 (br. 1H), 3.77 (br., 1H), 3.53 (m, 2H), 3.45-3.39 (m, 2H), 3.33 (m, 1H), 2.3-1.1 (m, 24H), 0.92 (d, J = 6.4 Hz, 3H), 0.85 (s, 3H), 0.62 (s, 3H).

Beispiel 10

Zu einer Lösung von 1 g (1.19 mmol) C_{70} in 700 ml Toluol wurden 318 mg (1.19 mmol) (1-Chlor-1phenylacetoxy-)succinimid und 181 mg (1.19 mmol) DBU gegeben. Nach 36 h Rühren bei 22°C wurde der Reaktionsansatz filtriert und die Lösung auf die Hälfte eingeeengt.

Nach Chromatographie an SiO_2 (250 g, 0.063 - 0.2 mm) mit Toluol wurden 640 mg (50 %) erhalten.



als mikrokristalliner Feststoff gewonnen.

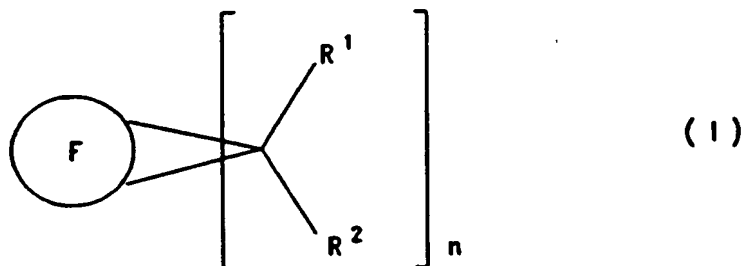
R_f (SiO_2 ; Toluol) = 0.17.

MS (FAB): 1071 (M^+ , 70 %), 930 (100 %), 840 (50 %);

$C_{82}H_9NO_4$ (1071.98):	ber.: C 91.9	H 0.8	N 1.3
	gef.: C 93.7	H 0.8	N 1.3

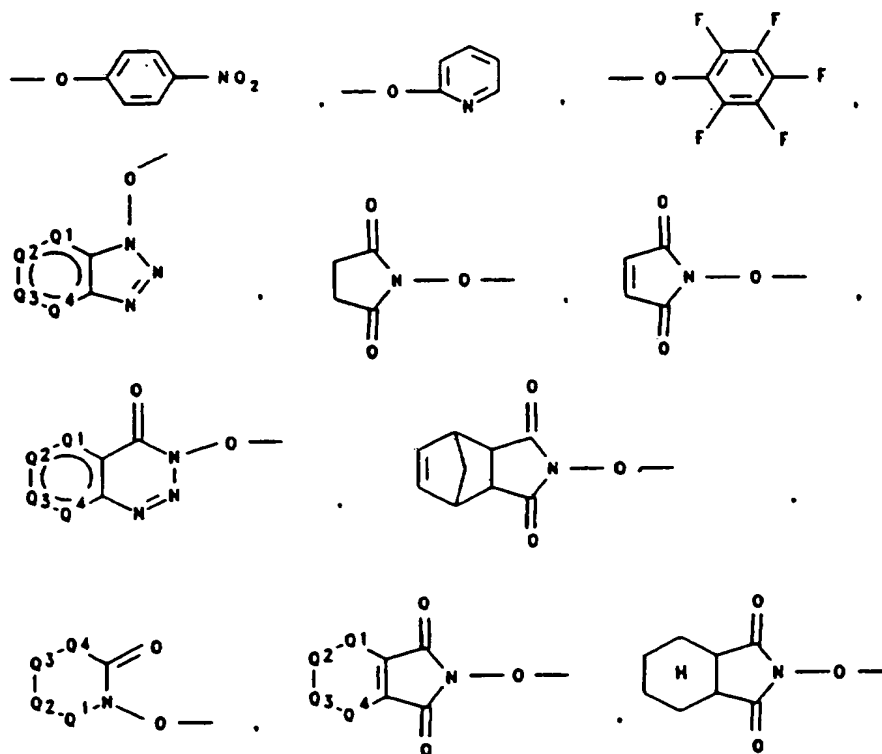
Patentansprüche:

1. Fullerenderivate der Formel I,



in der die Symbole und Indices die folgende Bedeutung haben:

- F** ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 2$ bis 100;
- R¹** ist ein Arylrest, der gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH₂, CONHR, CONRR³, O(C=O)R, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und/oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀ Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -S-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR⁵₂-, -CO- und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder C₁ bis C₁₂ Alkyl ist, und R³ gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist, oder -C≡C-R bzw. -CH=CHR ist, wobei R die obige Bedeutung hat;
- R²** ist ein COX-Rest, wobei X = H, OH, Cl, Br, OR⁴, NH₂, NHR oder NRR³ ist, wobei R⁴ entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:



wobei Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander CH, N oder CF sind;

bevorzugt ist $Q^1 = \text{CH}$ oder N; und Q^2 , Q^3 und $Q^4 = \text{CH}$; und

n ist eine natürliche Zahl von 1 bis $10+m$, mit $m = 2$ bis 100.

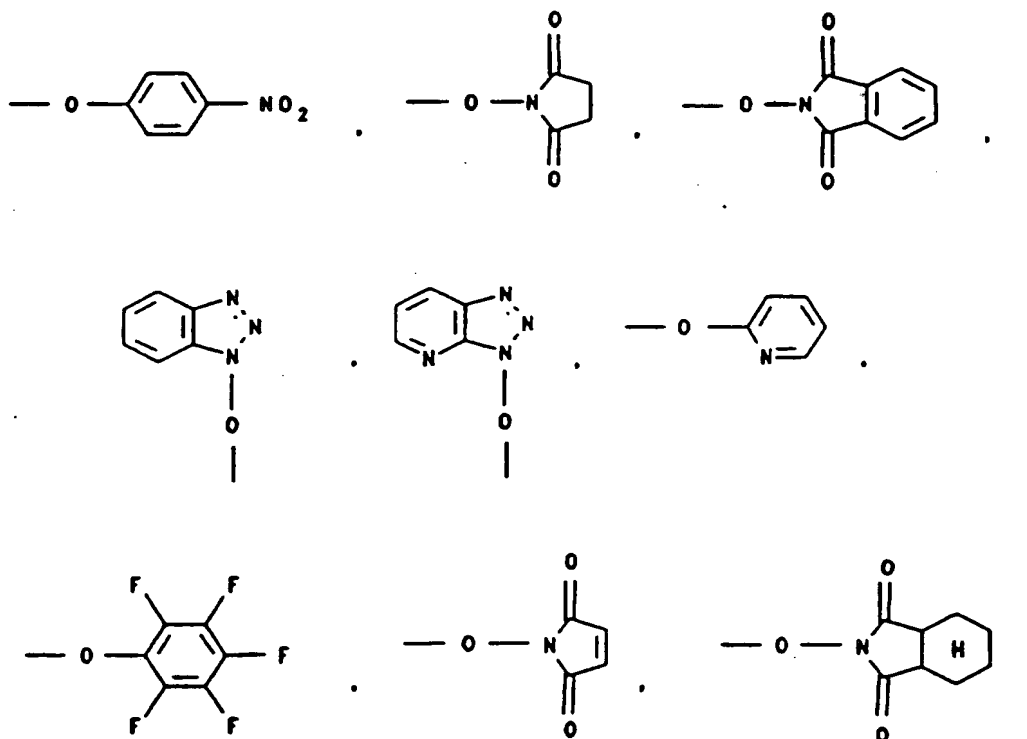
2. Fullenderivate gemäß Anspruch 1, wobei die Symbole und Indices der Formel I die folgende Bedeutung haben:

F ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 20, 25, 28, 29$;

R^1 ist ein Arylrest, der gegebenenfalls durch 1 bis 3 Substituenten R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH₂, CONHR, CONRR³, O(C=O)R, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und/oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀ Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -S-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR⁵₂-, -CO- und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder

C_1 bis C_6 Alkyl ist, und R^3 gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist;

R^2 ist ein COX-Rest, wobei $X = OH, Cl, OR^4, NH_2, NHR$ oder NRR^3 ist wobei R^4 entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:



und

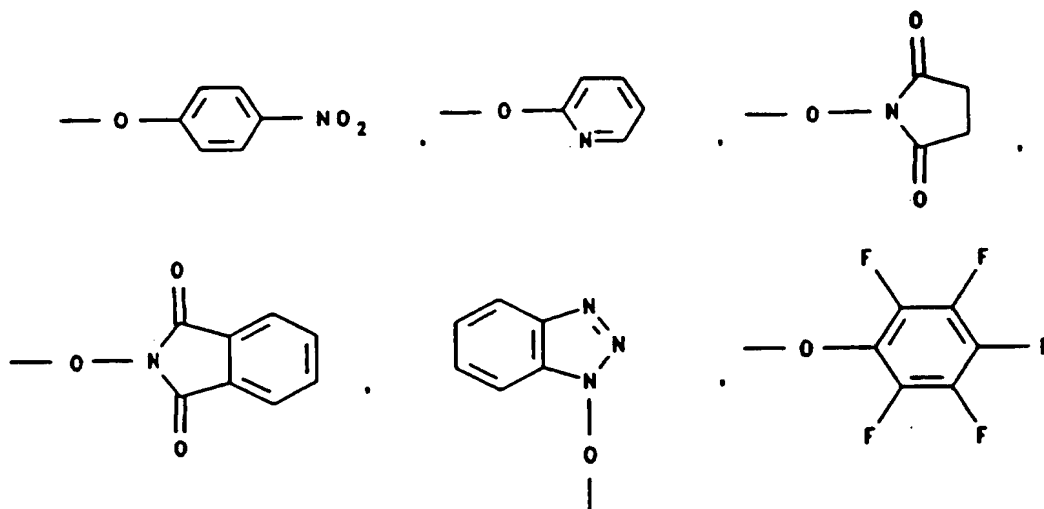
n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 18.

3. Fullerenderivate gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Symbole und Indices der Formel I die folgende Bedeutung haben:

F ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit $m = 20$ oder 25 ;
 R^1 ist ein Arylrest, der gegebenenfalls durch 1 Substituenten $R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH_2, CONHR, CONRR^3, O(C=O)R, F, Cl, Br, NO_2$ und/oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C_2 bis C_{20} Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-C=C-$, $-CH=CH-$, $-O-$, $-S-$,

-COO-, -O(C=O)-, -SiR⁵₂, -CO- und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder C₁ bis C₄ Alkyl ist, und R³ gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist;

R² ist ein COX Rest, wobei X = OH, OR⁴, NHR oder, NRR³ ist, wobei R⁴ entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:

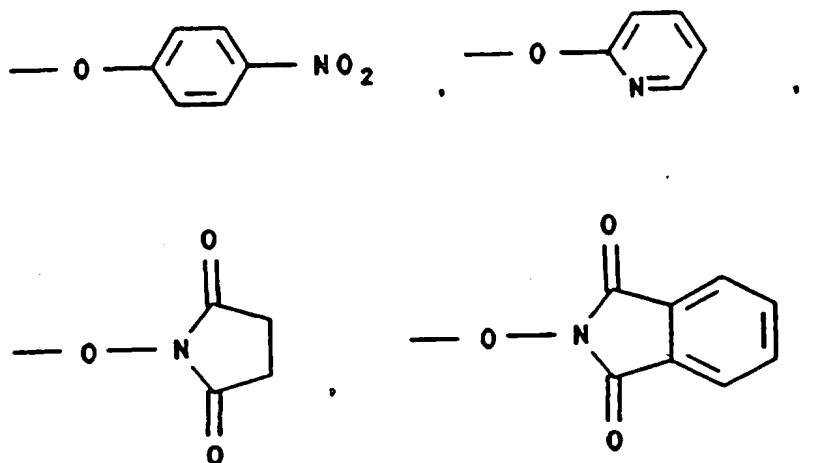


und

n ist eine natürliche Zahl von 1 bis 6.

4. Fullerenderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Symbole und Indices der Formel I die folgende Bedeutung haben:
- F ist ein Fullerenrest der Formel C_{20+2m} mit m = 20 oder 25;
 - R¹ ist Phenyl;
 - R² ist ein COX Rest, wobei X = OH, OR⁴, NH₂, NHR oder NRR³ ist, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀ Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -C≡C-, -CH=CH-, -O-, -S-, -COO-, -O(C=O)-, -SiR⁵₂- und/oder -CO- ersetzt sein können, wobei R⁵ Phenyl oder C₁ bis C₄ Alkyl ist, und R³ gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist und R⁴ entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:

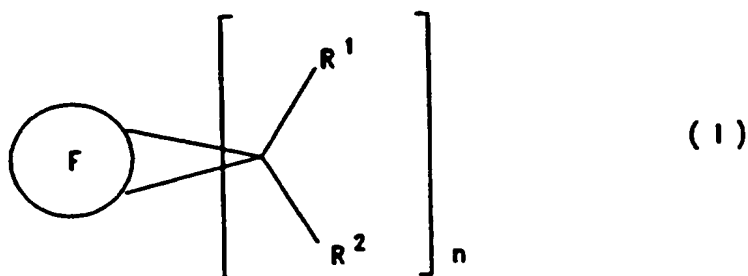
23



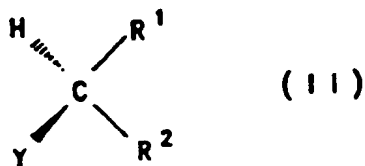
und

n ist 1 oder 2.

5. Verfahren zur Herstellung von Fullerenderivaten der Formel I



bei dem man ein Fulleren der allgemeinen Formel C_{20+2m} , wobei $m = 2$ bis 100 ist, in einem inerten, aprotischen, organischen Lösungsmittel mit einer Verbindung der allgemeinen Formel II

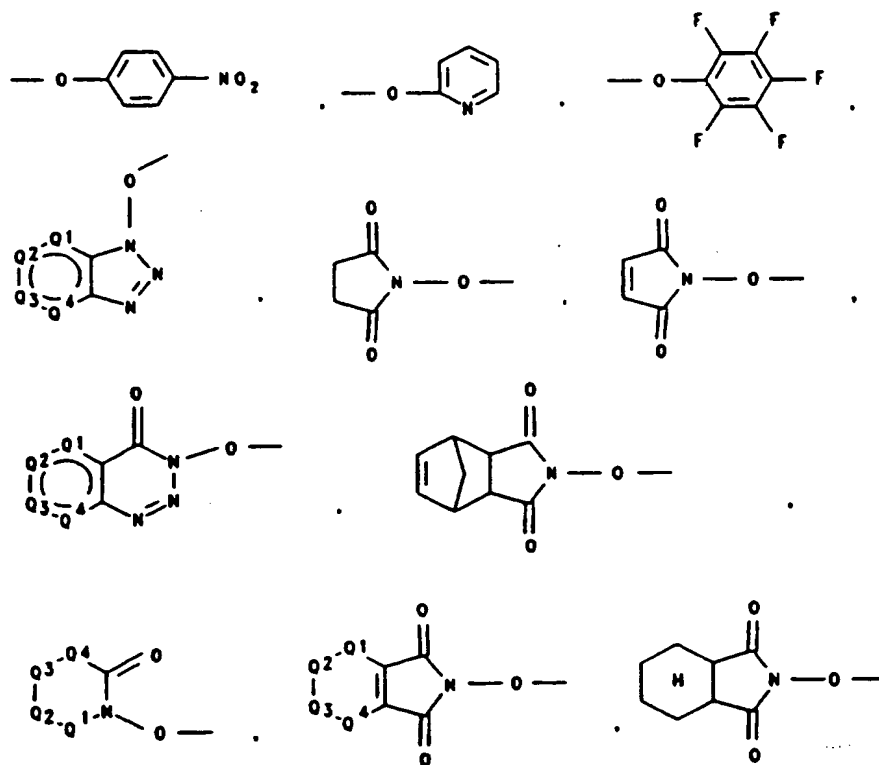


wobei

R^1 ein Arylrest ist, der gegebenenfalls durch 1 bis 5 Substituenten R, OH, OR, NHCOR, COOH, COOR, CONH₂, CONHR, CONRR³, O(C=O)R, SO₃H, SO₂Cl, F, Cl, Br, NO₂ und/oder CN substituiert sein kann, wobei R eine geradkettige oder verzweigte C₂ bis C₂₀

Alkylgruppe ist, in der eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{SiR}^5_2-$, $-\text{CO}-$ und/oder Phenylendiyl ersetzt sein können, wobei R^5 Phenyl oder C_1 bis C_{12} Alkyl ist, und R^3 gleich oder verschieden von R sein kann und wie R definiert ist, oder $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ bzw. $-\text{CH}=\text{CHR}$ ist, wobei R die obige Bedeutung hat;

R^2 ein COX-Rest ist, wobei $\text{X} = \text{H}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}^4, \text{NH}_2, \text{NHR}$ oder NRR^3 ist, wobei R^4 entweder wie R definiert ist oder aus folgenden Strukturen ausgewählt ist:



wobei Q^1 , Q^2 , Q^3 und Q^4 unabhängig voneinander CH , N oder CF sind; bevorzugt ist $\text{Q}^1 = \text{CH}$ oder N ; und Q^2 , Q^3 und $\text{Q}^4 = \text{CH}$; und $\text{Y} = -\text{Cl}, -\text{Br}, \text{I}, -\text{OSO}_2\text{Ar}, \text{OSO}_2 \text{ Alkyl}, \text{OSO}_2\text{CF}_3$ oder $\text{OSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ ist, in Gegenwart mindestens einer Base in einem Temperaturbereich von -78°C bis 180°C umgesetzt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Lösungsmittel Toluol, Chlorbenzol und/oder Benzol verwendet.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base Alkalimetallhydride, Alkoholate, Amide, Amine, Amidine, Guanidine und/oder Phosphazen-Basen verwendet.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 0°C bis 110°C durchführt.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Raumtemperatur durchführt.
10. Verwendung der Fullerenderivate gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von optoelektronischen Bauteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/EP 95/03498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C211/11 C07C69/00 C07C205/42 C07J41/00 C07H15/04
C07H15/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C C07J C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>HELV. CHIM. ACTA , vol. 76, 1993 ETH-ZENT.; LAB. ORG. CHEM.; ZURICH; CH-8092; SWITZ. (CH), pages 1231-1250, ISAACS L ET AL 'Improved purification of C60 and formation of sigma- and pi- homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates' cited in the application see page 1234</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-9
A	<p>CHEM. BER. (CHBEAM,00092940);93; VOL.126 (8); PP.1957-9, HOECHST AG;HAUPTLAB.; FRANKFURT/MAIN; D-65926; GERMANY (DE), BINGEL C 'Cyclopropanation of fullerenes' cited in the application see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 1995

Date of mailing of the international search report

12.12.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Pat. Application No.
PCT/EP 95/03498

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (JCCCAT,00224936);94; (3); PP.335-6, UNIV. TUEBINGEN;INST. ORG. CHEM.; TUEBINGEN; 72076; GERMANY (DE), SKIEBE A ET AL 'A facile method for the synthesis of amino acid and amido derivatives of C60' see the whole document ---	1-9
A	J. MED. CHEM. (JMCMAR,00222623);94; VOL.37 (26); PP.4558-62, CNR;CENTRO DI STUDIO SUI BIOPOLIMERI; PADUA; 35131; ITALY (IT), TONIOLO C ET AL 'A Bioactive Fullerene Peptide' see page 4559 ---	1-9
A	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (JCCCAT,00224936);95; (3); PP.367-8, FUDAN UNIV.;DEP. OF CHEMISTRY; SHANGHAI; 200433; PEOP. REP. CHINA (CN), SHU L H ET AL 'Reaction of [60]fullerene with 1-(4-methoxyphenyl)-1-(trimethylsilyl oxy)ethylene' see the whole document ---	1-9
A	US.A,5 171 373 (HEBARD ARTHUR F ET AL) 15 December 1992 see claims -----	10

information on patient family members

PCT/EP 95/03498

Form PCT/ISA 210 (patent family annex) (July 1992)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C211/11 C07C69/00 C07C205/42 C07J41/00 C07H15/04
C07H15/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C07J C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HELV. CHIM. ACTA , Bd. 76, 1993 ETH-ZENT.; LAB. ORG. CHEM.; ZURICH; CH-8092; SWITZ. (CH), Seiten 1231-1250, ISAACS L ET AL 'Improved purification of C60 and formation of sigma- and pi- homoaromatic methano-bridged fullerenes by reaction with alkyl diazoacetates' in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1234 ---	1-9
A	CHEM. BER. (CHBEAM,00092940);93; VOL.126 (8); PP.1957-9, HOECHST AG;HAUPTLAB.; FRANKFURT/MAIN; D-65926; GERMANY (DE), BINGEL C 'Cyclopropanation of fullerenes' in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-9
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 1995

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

12.12.95

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (- 31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl,
Fax (- 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Sánchez García, J.M.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (JCCCAT,00224936);94; (3); PP.335-6, UNIV. TUEBINGEN; INST. ORG. CHEM.; TUEBINGEN; 72076; GERMANY (DE), SKIEBE A ET AL 'A facile method for the synthesis of amino acid and amido derivatives of C60' siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	J. MED. CHEM. (JMCMAR,00222623);94; VOL.37 (26); PP.4558-62, CNR;CENTRO DI STUDIO SUI BIOPOLIMERI; PADUA; 35131; ITALY (IT), TONIOLO C ET AL 'A Bioactive Fullerene Peptide' siehe Seite 4559 ---	1-9
A	J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. (JCCCAT,00224936);95; (3); PP.367-8, FUDAN UNIV.;DEP. OF CHEMISTRY; SHANGHAI; 200433; PEOP. REP. CHINA (CN), SHU L H ET AL 'Reaction of [60]fullerene with 1-(4-methoxyphenyl)-1-(trimethylsilyl loxy)ethylene' siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	US,A,5 171 373 (HEBARD ARTHUR F ET AL) 15.Dezember 1992 siehe Ansprüche -----	10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 95/03498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-5171373	15-12-92	JP-A- 7066470	10-03-95